



[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94120018.3

[51]Int.Cl⁶

B01J 27/19

[43]公开日 1996年7月3日

[22]申请日 94.12.28

[71]申请人 中国石油化工总公司

地址 100029北京朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国科学院长春应用化学研究所

[72]发明人 吴 越 叶兴凯 谢文华 苏为平

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
代理人 曹桂珍

C10L 1/04

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 异丁烷与丁烯烷基化杂多酸催化剂

[57]摘要

本发明属于异丁烷与丁烯烷基化的杂多酸催化剂，

本发明选择杂多酸，包括 PW_{12} , PMo_{12} , SiW_{12} , $SiMo_{12}$, $PW_{12}Mo_{12-n}$, $SiW_{12}Mo_{12-n}$ ($n=1 \sim 11$) 等，溶解于低碳脂肪酸，酯，酮，醚，醇以及脂肪醇和脂肪醇酯的混合液等溶剂中，制成催化剂，催化异丁烷与丁烯的烷基化反应，催化合成的烷基化油其烷烃组份在 95% 以上，以烯烃重量计的油收率为 170—200%，催化剂在反应中不失活，无硫酸和氢氟酸的强腐蚀性及毒害性，烃相可不经碱洗，水洗，直接经蒸馏循环使用，可望取代以硫酸或氢氟酸为烷基化反应的催化剂。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种异丁烷与丁烯烷基化合成烷基化油的杂多酸催化剂, 其特征在于将杂多酸包括 PW_{12} , PMo_{12} , SiW_{12} , $PW_{12}Mo_{12-n}$, $SiW_{12}Mo_{12-n}$ ($n=1\sim11$) 等杂多酸, 按10-70%溶解于低碳脂肪酸, 酯, 酮, 醚, 醇, 以及脂肪酸和脂肪醇酯的混合液等溶剂中, 制成催化剂, 催化异丁烷与丁烯的烷基化反应, 反应在10-70%内进行, 烷烯比1.5-1.8, 催化合成的烷基化油其烷烃组份在95%以上, 以烯烃(重量)计的油收率为170-200% (理论量204%)。

说 明 书

异丁烷与丁烯烷基化杂多酸催化剂

本发明属于异丁烷和丁烯烷基化的杂多酸催化剂

烷基化汽油由于其具有高的辛烷值低的敏感性，无芳烃组份作为发动机燃料具有高的抗震性及无污染，因而是高品质的发动机燃料并可作为由石油炼制得到的汽油调合成份。

目前工业上主要用硫酸和氢氟酸为催化剂由异丁烷和丁烯合成这类汽油，而这两种酸都有很大的腐蚀性，硫酸催化过程中的酸废物处理问题受到环境方面越来越多的关注，液体氢氟酸对于身体健康是潜在的危害物，随着环境和安全问题方面关注的不断提高和可能的法律行动，目前的烷基化过程正面临苛刻的审查。

最近十几年来，各国科学家都在探索新的催化剂以取代这两种催化剂。使用了各种分子筛 (A. Corma, A. Martinez, C. Martinez Catal. Lett. 28, 187-201, 1994), 超强酸 (T. Hosoi, T. Okada, S. Nojima, T. Imai Jpn. Patent 01, 245, 853; 01, 245, 854 1989) 等物质。但这些研究至今并没有成功。这是因为这些催化剂一般都需要较高的反应温度，这样就会同时发生烯烃叠合的副反应，产生高分子产物，从而使催化剂结炭失活。就目前来说，还不存在满意的可以取代硫酸、氢氟酸的烷基化催化剂 (National Research Council of the unite states: Catalysis of Looks to the Future, 催化展望，北京大学出版社 P144, 1993)。

本发明的目的是以在低碳含氧有机化合物如酸，醇，酯，酮及其混合物为溶剂中溶解的杂多酸为催化剂，催化异丁烷与丁烯烷基化制取烷基化

汽油。

本发明提供了一种新的合成烷基化油的催化剂。本发明系将杂多酸，包括 PW_{12} , PMo_{12} , SiW_{12} , PW_nMo_{12-n} ($n=1\sim 11$) 等杂多酸，按10-70%溶解于低碳脂肪酸，酯，酮，醚，醇以及脂肪酸和脂肪醇酯的混合液等溶剂中，制成催化剂，催化异丁烷与丁烯的烷基化反应，反应在10-70℃内进行，烷烯比1.5-18，催化合成的烷基化油其烷烃组份在95%以上，以烯烃(重量)计的油收率为170~200% (理论量204%)。得到的烷基化汽油其成份分析优于用硫酸法得到的烷基化汽油成份，无 $C_9\sim C_{12}$ 的产物生成，对烷基化油的高辛烷值成份的三甲基戊烷的生成选择性更高。

本发明的杂多酸在催化剂中在反应中不失活，在烃相中微溶，烃相可不经碱洗，水洗，直接经蒸馏，分离烃相中未反应的异丁烷与溶剂，使之循环使用，分离同时即可得到主要成份为三甲基戊烷的烷基化汽油。这种在液相以杂多酸为催化剂，催化异丁烷与丁烯烷基化的方法未见任何报导，由于它没有硫酸和氢氟酸的强腐蚀性及毒害性又有高于这两种酸的催化性能，可望取代以硫酸或氢氟酸为烷基化反应的催化剂。

本发明提供的实施例如下：

实施例1：

在1ml体积比为1:1的乙酸，乙酸丁酯混合溶剂中，加入0.5克 PW_{12} 杂多酸，加入体积比为5:1的烷烯烃混合液体1.7克，在30℃反应2小时，得到烷基化油1.1克，以烯烃计(重量)收率173.6%，烷基化选择性84.1%。

实施例2:

在0.5ml乙酸中,加入0.25克PW₁₂杂多酸使之形成饱和溶液,再加入含异丁烷54.5%,丁烯,异丁烯共计38.4%的混合烃0.95克,在50℃反应3小时,得烷基化油0.25克,以烯烃计(重量)油收率69.3%,烷基化选择性30.4%.

实施例3:

在0.5ml乙酸丁酯中,加入0.25克PW₁₂杂多酸使之形成饱和溶液,再加入含异丁烷54.5%,丁烯,异丁烯共计38.4%的混合烃0.99克,在50℃反应3小时,得烷基化油0.29克,以烯烃计(重量)油收率77.1%,烷基化选择性17.4%.

实施例4:

在1ml体积比为1:3的乙酸与乙酸丁酯混合溶液中,加入0.5克PW₁₂杂多酸使之形成饱和溶液,再加入含异丁烷54.5%,丁烯,异丁烯共计38.4%的混合烃1.31克,在50℃反应3小时,得烷基化油0.75克,以烯烃计(重量)油收率150.7%,烷基化选择性32.1%.

实施例5:

在1ml体积比为1:9的乙酸与乙酸丁酯混合溶液中,加入0.5克PW₁₂杂多酸使之形成饱和溶液,再加入含异丁烷54.5%,丁烯,异丁烯共计38.4%的混合烃1.30克,在50℃反应3小时,得烷基化油0.78克,以烯烃计(重量)油收率157.9%,烷基化选择性27.8%.

实施例6:

在1ml体积比为1:1的乙酸与乙酸丁酯混合溶液中,加入0.5克PW₁₂杂多酸使之形成饱和溶液,再加入含异丁烷54.5%,丁烯,异丁烯共计38.4%的混合烃0.9克,在40℃反应3小时,得烷基化油0.50克,以烯烃计(重量)油收率146.2%,烷基化选择性59.6%.

实施例7:

在1ml体积比为1:1的乙酸与乙酸丁酯混合溶液中,加入0.5克PW₁₂杂多酸使之形成饱和溶液,再加入含异丁烷54.5%,丁烯,异丁烯共计38.4%的混合烃1.10克,在50℃反应3小时,得烷基化油0.61克,以烯烃计(重量)油收率143.5%,烷基化选择性22.0%.

实施例8:

在1ml体积比为1:1的乙酸与乙酸丁酯混合溶液中,加入0.5克PW₁₂杂多酸使之形成饱和溶液,再加入烷烯比为5的混合烃1.3克,在50℃反应1.5小时,得烷基化油0.376克,以烯烃计(重量)油收率177.7%,烷基化选择42.7%.

实施例9:

在1ml体积比为1:1的乙酸与乙酸丁酯混合溶液中,加入0.5克PW₁₂杂多酸使之形成饱和溶液,再加入烷烯比为7的混合烃1.2克,在50℃反应3小时,得烷基化油0.279克,以烯烃计(重量)油收率162.8%,烷基化选择性75.2%.

Abstract of CN1125639

The catalyst for alkanisation of isobutane and butylene is prepared by dissolving heteropoly acid including PW12, PM012, SiW12, SiMo12, P/W12Mo12-n and SiW12Mo12-n (n=1-11) in mixed liquid of low-carbon fatty acid, ester, ketone, ether, alcohol, fatty alcohol and emtrol ester. The alkanised oil contains 95% or more alkane component and oil yield rate is 170-200% (in ofefin weight). It features not deactivating during reaction, no strong corrosion and poison, and direct use of ofefin phase by distillation circulation.